

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05092663
PUBLICATION DATE : 16-04-93

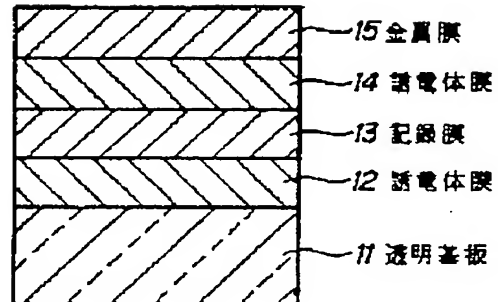
APPLICATION DATE : 20-03-91
APPLICATION NUMBER : 03080489

APPLICANT : HISANKABUTSU GLASS KENKYU
KAIHATSU KK;

INVENTOR : YAMASHITA TOSHIHARU;

INT.CL. : B41M 5/26 G11B 7/24

TITLE : REWRITABLE TYPE OPTICAL DATA
RECORDING MEDIUM



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the environmental temp. durability of a recording state without deteriorating high speed erasing capacity by substituting a part of Te being the constituent of a recording film composition prepared by excessively adding Sb to a compound composition containing GeTe and Sb_2Te_3 with Se and further substituting a part of Sb with Bi.

CONSTITUTION: A dielectric film 12, a recording film 13, a dielectric film 14 and a metal film 15 are successively laminated to a transparent substrate 11. A sufficiently washed glass plate is used as the transparent substrate and the dielectric films 12,14 are composed of ZnS and an Al alloy is used as the metal film 15. The thicknesses of the dielectric films 12, 14 and the metal film 15 are respectively set to about 120,20 and 100nm. The recording film 13 contains five elements of Ge, Te, Sb, Bi and Se as principal constitutional elements and the thickness thereof is set to about 20nm. By this constitution, crystallizing temp. is enhanced and an erasing time can be shortened.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

1079211 2/14/93 17:30:00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-92663

(43) 公開日 平成5年(1993)4月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D 8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号	特願平3-80489	(71) 出願人	000235521 非酸化物ガラス研究開発株式会社 神奈川県南足柄市岩原668番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月20日	(72) 発明者	宮園 泰 神奈川県小田原市曾比3220-1 サンハイ ツ202号
		(72) 発明者	吉田 修治 神奈川県小田原市蓮生寺470-169 西山マ ンション101号
		(72) 発明者	渡辺 準 神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤト ル202号
		(74) 代理人	弁理士 朝倉 正幸

最終頁に続く

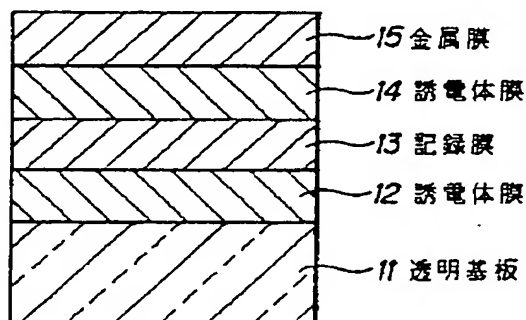
(54) 【発明の名称】 書換え形光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 Ge, Te, Sb, Si, Seの5元系書換え形光情報記録媒体において、Sbを過剰に添加した場合に消去時間を長くすることなく結晶化温度を高める。

【構成】 GeTeとSb₂Te₃を結ぶ化合物組成にSbを過剰に加えてなる記録膜組成の構成要素であるTeの一部分をSeで置換し、さらにSbの一部分をBiで置換する。

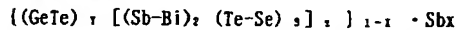
【効果】 高速消去性能を劣化させることなく記録状態の環境温度耐久性を高めることが可能である。



【特許請求の範囲】

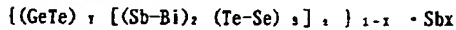
【請求項1】 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え形光情報記録媒体において、記録膜を構成する主要元素がGe、Te、Sb、BiそしてSeの5元素であることを特徴とする書換え形光情報記録媒体。

【請求項2】 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え形光情報記録媒体において、記録膜が



で表されるとき、Y/Zが0.5から3、Xが0.5から0.7の範囲にあり、しかもBiの置換量が1から3at%そしてSeの置換量が1から10at%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の書換え形光情報記録媒体。

【請求項3】 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え形光情報記録媒体において、記録膜が



で表されるとき、Y/Zが0.5から3、Xが0.05から0.15の範囲にあり、しかもBiの置換量が1から3at%そしてSeの置換量が1から10at%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の書換え形光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学的に情報の記録、再生及び消去を行うことの出来る、いわゆる書換え形光情報記録媒体（以下、単に光媒体と呼ぶ。）に関するものであって、記録状態の環境温度耐久性を高め、加えて消去時間を短縮してなる光媒体に係わる記録膜材料を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 光照射、主にレーザ光の照射によって生じた物質の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な構造変化（相変化）を積極的に情報の記録に利用した相変化形書換え可能な光情報記録媒体は情報の高速処理能力に加えて記録容量が大きく、将来の情報蓄積装置として期待されている。

【0003】 この光媒体には情報処理の高速化が一段と厳しくなる中で、高速記録した情報をより高速で消去する性能が求められている一方、記録された情報の環境安定性を高める努力が払われている。光媒体への記録は通常、あらかじめ結晶化を施した記録膜にレーザ光を照射し非晶質化した領域を形成することで行われるが、この記録領域は周囲の温度が結晶化温度に到達すると急速に結晶化し、消滅することになる。そこで、この結晶化温度は出来る限り高い値であることが望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 Ge-Te-Sb3元系記録膜材料はGeTeとSb₂Te₃を結ぶ線上の化合物組成において高速消去性能を有することが知られているが、結晶化温度が130-150℃に止まるものであった。この記録膜材料に対してさらに、結晶化温度を高める努力が払われ、Sbを過剰に添加することで可能となることが見出されている。しかし、Sbの添加量を多くして行くと結晶化温度は高くなるものの、一方では消去時間が長くなるといった相反した性質を有するため、結晶化温度を高める努力は高速消去性能を保存するかがり限界があり、結晶化温度は170℃程度に止まるものとなっていた。

【0005】 本発明はGe-Te-Sb3元系記録膜のGeTeとSb₂Te₃を結ぶ化合物の線上からSbを過剰に含む記録膜において、記録膜のSbの含有量の増加に伴って高くなる結晶化温度と逆に長くなる消去時間の相反する性質を鑑みてなされたものであって、Sbを過剰に添加した場合においても消去時間を長くすることなく結晶化温度を高めようと試みたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、次の手段を講ずることにより可能なものとなる。すなわち、GeTeとSb₂Te₃を結ぶ化合物組成にSbを過剰に加えてなる記録膜の構成元素であるTe元素の一部分をSe元素で置換し、さらにSb元素の一部分をBi元素で置換することにより解決をはかる。

【0007】

【作用】 Sbを過剰に加えてGe-Te-Sb3元系記録膜の構成元素であるTe元素の一部分をSe元素で置換し、加えてSb元素の一部分をBi元素で置換することにより結晶化温度を改善して高めることと消去時間の短縮化を同時に可能にすることができる。

【0008】

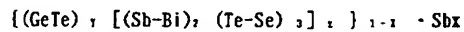
【実施例】

実施例1

本発明の光媒体の構成の一例を図1に示す。透明基板11上に誘電体膜12、記録膜13、誘電体膜14、そして金属膜15を順次積層した構成である。透明基板11には十分洗浄を施したガラス基板、誘電体膜12及び誘電体膜14にはZnS、そして金属膜15にはAl合金を用いた。基板材料にはガラスに限定されるものではなく、利用可能なものであればよく、例えばポリカーボネートやPMMAといった樹脂を用いることもできる。誘電体膜材料はZnSに限定されるものではなく、ZnS以外の硫化物、SiO₂やAl₂O₃等の酸化物、Si₃N₄等の窒化物、ZnSe等のSe化合物、ZnSとSiO₂等の硫化物と酸化物の混合膜、ZnSeとSiO₂等のSe化合物と酸化物の混合膜、ZnSとSi₃N₄等の硫化物と窒化

3

物の混合膜そして $ZnSe$ と Si_3N_4 等の Se 化合物と窒化物の混合膜、等を用いることが出来る。誘電体膜12及び誘電体膜14そして金属膜15の膜厚はそれぞれ120 nm、20そして100 nm程度とした。記録膜13には Ge 、 Te 、 Sb 、 Bi そして Se の5元素を主要構成元素とし、



を用いた。記録膜13の膜厚は約20nmとした。誘電体膜12、誘電体膜14、記録膜13そして金属膜14はすべての高周波マグネトロン・スパッタ法により成膜した。この成膜方法は高周波マグネトロン・スパッタ法に限定されるものではなく、例えば、直流スパッタ法、真空蒸着法、スピコート法そしてプラズマCVD法等の成膜を行うことの出来るいかなる方法であってもよい。記録膜用タ*

$$C = \frac{I_c - I_a}{I_c} \times 100 (\%)$$

I_c : 記録状態の信号強度

I_a : 未記録状態の信号強度

と定義し、記録パルス値を一定として記録を行った。最短消去時間は信号コントラストを一定とした記録を行い、消去レーザ出力を一定として、消去信号出力が緩和※

*ターゲットには複合ターゲットあるいは合金ターゲットを用いた。記録膜の組成は光電子分光分析法により確認した。記録膜の結晶化温度は $As-Depo$ 膜について示差走査熱量計により測定した。

【0009】静止状態における記録・消去特性は図2に示すように830 nmの波長のレーザ光源と開口数がおおよそ0.52の対物レンズよりなる光ヘッド21よりレーザ光線22をガラス基板11側より記録膜13にレーザ光線22を集光、照射することにより調べた。記録・照射特性の測定に先立って、レーザアニールあるいは加熱処理によって記録膜13に初期結晶化を施した。加熱処理を施す際には金属膜15の表面をさらに誘電体膜(約100 nm)で覆うようにした。記録は信号コントラストCを

※するのに要する最小パルス幅として求めた。実験で求めた記録膜材料の組成、結晶化温度そして最短消去時間および記録消去繰返し回数を表1に示す。

【0010】

【表1】

記録膜材料と結晶化温度及び消去時間

X	Bi (at%)	Se (at%)	結晶化温度 (℃)	消去温度 (μs)	繰返し回数
0.6	4.4	4.4	178.5	0.07	$10^6 <$
0.6	2.2	4.4	196.6	0.06	$10^6 <$
0.6	4.4	6.7	183.8	0.06	$10^6 <$
0.6	0	4.4	205.0	0.10	$10^5 <$
0.6	4.4	0	172.9	0.09	$10^6 <$
0.6	0	0	201.5	0.16	$10^6 <$

【0011】最短消去時間は記録をパルス幅を90 ns一定、信号コントラストを25-30%として測定した。 $X=0.6$ 、 $Y/Z=2$ そして Be と Se の置換量がそれぞれ4.4at%のとき、結晶化温度は $X=0$ のときよりも28℃ほど高くなり178.5℃と良好な値となった。そのときの最短消去時間およそ70 nsと短く高速消去には望ましいものであった。 Se の置換量をそのままに Bi に置換量を1/2とすると結晶化温度は196.6℃とさらに高められ記録状態の環境安定性にとって望ましいものとなった。このときの最短消去時間は60 nsと高速消去性能は保存され良好な値を示した。逆に、 Bi の置換量を5at%以上に増加させると最短消去時間は60 ns程度の止まるものの結晶化温度が急速に低下し、加えて非晶化しに

くくなるため好ましいものではなかった。

【0012】 Bi の置換量を4.4at%として Se の置換量を6.7at%に増加させると結晶化温度は高められ、最短消去時間も60 ns程度と高速消去性能が保存される好ましい結果が得られた。しかし、 Se の置換量を10at%以上にすると置換量の増加と共に結晶化温度はしだいに高められ200℃程度となるが、最短消去時間が急激に悪化するため好ましいものではなかった。 $X=0.5$ から0.15の範囲では結晶化温度が低下するばかりでなく、最短消去時間が長くなり好ましいものではなかった。 $X=0.15$ から0.05の範囲では $X=0.5$ 以上のような高い結晶化温度は得られないものの、化合物組成のそれよりも10-25℃の改善がはかられ、高速消去性能も保存さ

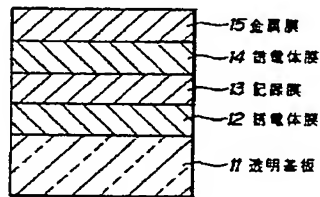
5

れる好ましいものであった。X = 0.7以上では結晶化温度の改善効果が期待出来ないことに加えて、非晶質化が難しくなるため好ましいものではなかった。

【0013】Y/Zが3/1以上になると結晶化温度は高められ、高速消去性能も保存されるが記録消去の繰り返し特性が劣化し、106回繰り返すことがむずかしくなるため、好ましいものではなかった。Y/Zが1/2以下になると高速消去性能も保存されるものの結晶化温度が低下するため望ましいものではなかった。TeのSeによる置換とSbのBiによる置換を同時に行わずいずれか一方の置換をおこなうと次のような好ましくない結果となった。TeのSeによる置換のみでは表1に示すように微量の置換は結晶化温度を高めると共に高速消去性能が引き出される点では好ましいが、記録及び消去の繰り返し性能が劣化し、その繰り返し回数は105回に止まるものであった。SbのBiのように結晶化温度の低下が著しいばかりか、非晶質化し難くなるため望ましいものではなかった。

【0014】

【図1】



6

【発明の効果】Ge-Te-Sb3元形記録膜材料において、GeTeとSb₂Te₃とを結ぶ線上の化合物組成に過剰にSbを添加した記録膜のTe元素をSe元素で置換すると同時にSb元素をBi元素で置換することによって高速消去性能を劣化させることなく記録状態の環境温度耐久性を高めることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

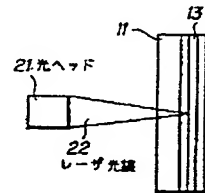
【図1】本発明の1実施例の光媒体の構成を示す拡大断面図である。

10 【図2】静止状態での記録、消去特性を測定形を示す配置図である。

【符号の説明】

- 11 透明基板
- 12 誘電体膜
- 13 記録膜
- 14 誘電体膜
- 15 金属膜
- 21 光ヘッド
- 22 レーザ光

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 俊晴

東京都八王子市元八王子1丁目242-33